

REC'D 24 OCT 2000

EPO/Munich PCT

20

28. Sep. 2000

#5

EP 00108626-1202



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 43 510.3

Anmeldetag: 10. September 1999

Anmelder/Inhaber: Chemetall Ges.m.b.H., Wien/AT

Bezeichnung: Oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, Verfahren
zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

IPC: B 22 F, C 01 G, C 04 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt

M 200 · 09 · 00
1

Oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des oberflächenmodifizierten Mangansulfids als Presshilfsmittel sowie als Zusatzstoff beim Sintern von Formteilen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Sinterpulver, das einen Gehalt des oberflächenmodifizierten Mangansulfids enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterpulvers sowie ein durch das Verfahren erhältliches Formteil.

Die maschinelle, insbesondere spanende Bearbeitung von gesinterten Formteilen ist aufgrund des Werkzeugverschleißes oft recht schwierig und wird durch die Zugabe von Sulfiden erleichtert. Als besonders geeigneter Zusatzstoff für das Sintern hat sich Mangansulfid (MnS) erwiesen, da es wegen seiner thermischen Stabilität ohne thermische Zersetzung am Sinterprozeß teilnehmen kann. Hierzu muß das Mangansulfid in möglichst feinverteilter Form in das Sinterpulver eingebracht werden. So wird im US Patent 3,705,020 eine Partikelgröße des Mangansulfids von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 30 bis 40 μm genannt und gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 183 666 beträgt die Partikelgröße 10 μm oder weniger. Eine geringe Partikelgröße ermöglicht eine homogenerer Einmischung des Sulfides und die Fertigung mechanisch stabilerer Formteile. Insbesondere wird die Ausbildung von Rissen gemindert.

Die geringe Partikelgröße und die damit einhergehende große Oberfläche des Mangansulfids begünstigt allerdings seine Reaktion an, insbesondere, feuchter Luft zu MnO , MnO_2 und MnSO_4 , und damit auch die Verklumpung zu größeren Partikel oder Agglomeraten. Dieses Verhalten bedingt nicht nur Probleme bei der Lagerung, sondern bei der Verwendung des Mangansulfids als Sinteradditiv führt die Verklumpung dann zu Gefügeschwächung in den fertigen Formteilen. Insbesondere bei mechanischer und

thermischer Belastung folgt dann die Ausbildung von Rissen und die Zerstörung des Formteils.

Im US Patent 5,768,678 wird nun vorgeschlagen, zur Vermeidung der Oxidation des Mangansulfids eine spezielle mangansulfidhaltige Zusammensetzung als Sinterzusatz zu verwenden. Diese Zusammensetzung wird dabei aus einer Mischung von 50-65 Gew.-% Mangan, 30-38 Gew.-% Schwefel und 5-25% Gew.-% Eisen hergestellt und zu dem zu sinternden Metallpulver in einer Menge von 0,2-2,0 Gew.-% zugegeben. Der Oxidationsschutz wird diesem Patent zufolge dabei durch das Eisen, das in nicht-oxidierte Form vorliegen soll, vermittelt. Nachteilig an dem Sinterzusatz der US 5,768,678 ist jedoch, dass dieser zusätzliches wirkungsloses Eisensulfid enthält und des weiteren eine Oberflächenreaktion lediglich verhindert aber nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil dieses Sinterzusatzes ist seine aufwendige Herstellung.

Es besteht daher ein Bedarf an lagerfähigem und leicht erhältlichem Mangansulfid. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein derartiges Mangansulfid bereitzustellen, dass die im Stand der Technik bekannten Merkmale nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde von den Erfindern gefunden, dass ein solches Mangansulfid erhalten werden kann, dadurch dass pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel, das aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure oder einem Polymer mit niedrigem Schmelzpunkt oder Mischungen davon ausgewählt wird, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%. bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfids, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

Dabei haben die Untersuchungen der Erfinder ergeben, dass der Oxidationsschutz und die Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme

des ansonsten hygroskopischen Materials und die daraus resultierende Agglomeration überraschenderweise schon durch geringe Mengen des Beschichtungsmittel verhindert werden kann.

5 Erfindungsgemäß wird bei der Herstellung des beschichteten Mangansulfid eine Menge an Beschichtungsmittel von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt, von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mangansulfids eingesetzt.

10

Die Beschichtung wird in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt des Beschichtungsmittels im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis 150°C durchgeführt. Je nach verwendetem Beschichtungsmittel kann jedoch auch bei einer Temperatur um den Gefrierpunkt (0°C) gearbeitet werden. Vorzugsweise wird bei Raumtemperatur gearbeitet, da dann der Mischer nicht beheizt werden muß. Das Mischen wird üblicherweise für eine Zeitspanne von 1 min bis 60 min, vorzugsweise für 5 min bis 20 min, durchgeführt.

15

Überraschenderweise ist das auf diese Art erhaltene Mangansulfid direkt gebrauchsfertig, d.h. es muß weder für die Lagerung oder noch seine Verwendung weiteren Behandlungsschritten wie einer Trocknung unterworfen werden.

20

Neben der Verwendung als Sinterzusatz zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Sinterformteilen wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass sich das erfundungsgemäß oberflächenmodifizierte Mangansulfid als schmierendes Presshilfsmittel erweist und es deshalb generell als Additiv zur Verbesserung der Verpresseigenschaften eingesetzt werden kann. Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft des erfundungsgemäßen Mangansulfids, die sich gerade im Zusammenhang mit seiner Lagerung und Verwendung als günstig erweist, ist seine Staubfreiheit.

30

Die Beschichtung des Mangansulfid kann auf jede dem Fachmann

35

bekannte Art durchgeführt werden. Das Beschichtungsmittel kann in einer konventionellen Mischvorrichtung wie einem Pflugscharmischer oder Taumelmischer als ganzes oder in Intervallen zum Mangansulfid zugegeben werden. Es ist z.B. auch möglich, das Beschichtungsmittel in den Mischbehälter einzusprühen. Erfindungsgemäß kann jedes handelsübliche Mangansulfid, unabhängig von Reinheit oder Partikelgröße verwendet werden. Falls z.B. für die Verwendung als Sinteradditiv notwendig, wird das Mangansulfid vor der Beschichtung noch fein vermahlen, so dass es im allgemeinen eine durchschnittliche Partikelgröße, d.h. einen Durchmesser, von 1 bis 200 µm, vorzugsweise von 1 bis 10 µm, und besonders bevorzugt von ca. 5 bis 10 µm aufweist. Es ist jedoch in diesem Fall auch möglich, größere Partikel zu einzusetzen, solange diese beim späteren Sintern den Formkörpern noch eine ausreichende mechanische Stabilität verleihen.

Als Beschichtungsmaterialien werden erfindungsgemäß Verbindungen bevorzugt, die bei Raumtemperatur entweder flüssig sind oder einen relativ niedrigen Schmelzpunkt unterhalb von 20 150°C haben. Dadurch ist es, wie oben angedeutet, möglich, bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Mangansulfids ganz ohne oder nur mit schwacher Beheizung des Mischer zu arbeiten.

Für die Verwendung des erfindungsgemäßen Mangansulfids als Sinteradditiv sollten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ferner einen Verdampfungspunkt bei Normaldruck unterhalb von 25 500°C, vorzugsweise im Bereich ca. 200 bis 300 °C haben und sich während des Aufwärmens der Sintermischung rückstandsfrei 30 zersetzen oder verdampfen, da dadurch die Bildung von möglichen Verunreinigungen im gesinterten Formkörper verringert wird.

Erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsmaterialien, die die vorstehend genannten physikalischen Eigenschaften aufweisen, sind vorzugsweise niedrigschmelzende Polymere, Öle 35 einschließlich paraffinischer Öle und Silikonöle, Wachse, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit 2 bis 12

Kohlenstoffatomen, organische und anorganische Ester, im letzteren Fall speziell Phosphorsäureester.

Unter Wachsen im Sinne der Erfindung werden zum einen die Ester höherer geradkettiger Fettsäuren wie Palmitinsäure, Hexaeicosansäure mit höheren geradkettigen, einwertigen Alkoholen wie Palmitylalkohol, Stearylalkohol oder Octadec-9-en-1-ol verstanden. Zum anderen werden als Wachse im Sinne der Erfindung auch diejenigen Stoffe verstanden, die meist natürlicher Herkunft sind, die teilweise oder überwiegend die vorstehend genannten Fettsäureester enthalten, und die oberhalb von etwa 30°C bis 40°C ohne Zersetzung in einen schmelzflüssigen, niederviskosen Zustand übergehen. Beispiel solcher Wachse sind Japanwachs, Lanolin oder Bienenwachs.

15

Weiterhin fallen unter den Begriff Wachse hier auch synthetische Polymere mit wachsartigem Charakter wie die sogenannten Polyolefinwachse. Beispiele für solche synthetischen Polymere, die in der vorliegenden Erfindung Anwendung finden, sind niedermolekulare Polyethylenglykole und Polypropylenglykole.

20

Unter Ölen werden in der vorliegenden Erfindung zum einen aliphatische Öle auf Mineralölbasis wie die paraffinischen Öle verstanden. Die aliphatischen Öle besitzen vorzugsweise eine Kettenlänge von 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Weiterhin umfaßt der Begriff Öl auch synthetische Öle wie die Siliconöle, wie sie dem Fachmann als Oberbegriff u.a. für klare, farblose, hydrophobe Flüssigkeiten mit Stockpunkten von ca. -80 bis -40 °C von linearen Polydimethylsiloxanen und Polymethylphenylsiloxanen bekannt sind.

25

Unter einem niedrigschmelzenden Polymer werden hier diejenigen Verbindungen verstanden, die aus Makromolekülen bestehen und einen Schmelzpunkt von unter 150°C und eine Verdampfungstemperatur von unterhalb von 500°C bei Normaldruck besitzen. Bevorzugte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind

30

Polyester, Polyamide und polyaliphatische Verbindungen.

Erfindungsgemäß können als Beschichtungsmittel auch Ester anorganischer oder organischen Säuren verwendet werden.

5 Bevorzugte anorganische Säuren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure, erfundungsgemäß können aber auch andere Säuren wie schweflige Säure, Kohlensäure,... verwendet werden. Als organische Säuren werden vorzugsweise Ameisensäure und niedere Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Essigsäure, 10 eingesetzt. Als Esteralkohole werden sowohl aliphatische als auch aromatische Alkohole verwendet. Die aliphatischen Alkohole weisen vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 20 C-Atomen auf. Bevorzugte aromatische Alkohole sind die Phenole. Diese können mehrere Hydroxylgruppen oder mehrere aliphatische Substituenten 15 mit einer Kettenlänge von vorzugsweise ein bis sechs C-Atomen aufweisen.

Unter einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wird erfundungsgemäß ein solcher 20 Alkohol verstanden, der sich aufgrund seiner Verdampfungs- und Entflammbarkeitseigenschaften für den Einsatz in dem erfundungsgemäßem Verfahren eignet.

25 Als weitere Beschichtungsmittel sind auch aromatische Verbindungen wie Biphenyl etc, geeignet, solange diese Verbindungen, wie auch die übrigen erfundungsgemäß verwendbaren Beschichtungsmittel, sich durch ein rußarmes und rückstandsfreies Abdampfen auszeichnen.

30 Eine bevorzugte Klasse von erfundungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmaterialen sind (niederviskose) Ester der Phosphorsäure, insbesondere diejenigen mit längerkettigen aliphatischen Alkoholen mit Kettenlängen zwischen 3 und 15 C-Atomen vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen sowie mit Phenolen oder 35 anderen aromatischen Alkoholen mit Seitenketten von 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen wie Kresole. Diese Verbindungen sind dem Fachmann auch als Weichmacher bekannt.

Beispiele solcher Verbindungen sind Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat, Tris(2-butoxyethyl)-phosphat, Triphenylphosphat oder Diphenylkresylphosphat. Diphenylkresylphosphat ist ein besonders geeigneter Vertreter dieser Verbindungsklasse, da es untoxisch, bei Raumtemperatur flüssig sowie niederviskos ist, bei ca. 230 °C verdampft und zudem rußfrei verbrennt. Ein weiterer Vorteil von Diphenylkresylphosphat ist seine relativ temperaturunabhängige Viskosität.

10 Für den Einsatz als Sinterzusatz haben die Untersuchungen der Erfinder ergeben, dass ein derartig oberflächenmodifiziertes Mangansulfid die maschinelle, insbesondere die spanende Bearbeitung von gesinterten Formteilen verbessert, wenn es in ein Sinterpulver in der Menge von 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Sinterpulvers, eingebracht wird.

15

Folglich richtet sich eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auch auf ein Sinterpulver, das durch einen Gehalt des erfindungsgemäßen Mangansulfids gekennzeichnet ist

20

25 Für die Verwendung als Zusatz beim Sintern wird das Mangansulfid vorzugsweise vor der Zugabe zu dem ausgewählten Metallpulver auf die oben geschilderte Art mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln behandelt. Allerdings ist es im Rahmen der Erfindung auch möglich, zuerst unmodifiziertes Mangansulfid mit dem zu sinternden Metallpulver zu vermischen und anschließend das

30 Beschichtungsmittel zu der Sintermischung zu geben

35 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterpulvers, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

a) Verdichten des Sinterpulvers in einer Sinterform, die eine der Endkontur des fertigen Formteiles entsprechende Innenform

besitzt;

b) Aufheizen der Grünlinge auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur des zur Herstellung des Mangansulfides verwendeten Beschichtungsmittels, und, falls notwendig, Halten der Grünlinge bei dieser Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, eine vollständige Verdampfung des Beschichtungsmittels zu gewährleisten;

c) Sintern der Grünlinge aus Schritt b);

d) Entnehmen der abgekühlten Formteile aus der Sinterform.

10

Eine weitere Ausführungsform umfaßt somit ein Formteil, das nach dem vorstehend erläuterten erfindungsgemäßen Herstellungs/Sinterverfahren erhältlich ist.

15

Die vorliegende Erfindung soll anhand eines nicht einschränkenden Beispiel näher veranschaulicht werden.

Beispiel 1: Herstellung von oberflächenmodifiziertem Mangansulfid

20

Zu 2000 g Mangansulfid, das einen Korndurchmesser von $4,96 \mu\text{m}$ (D50) aufwies, wurden 20 g flüssiges Diphenylkresylphosphat in einem Lödige-Mischer zugesetzt. Anschließend wurde der Ansatz bei 25°C für 20 min durchmischt.

25

Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit

Das in Beispiel 1 erhaltene, mit 1 % Diphenylkresylphosphat behandelte Mangansulfid wurde zusammen mit unbeschichtetem Mangansulfid gleichen Korndurchmessers, d.h. gemäß EP 0 183

30

666, (Beispiel 2) sowie einer Mangansulfidzusammensetzung gemäß US 5,768,678 (Beispiel 3) in einer Atmosphäre von 75% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur für 6 Tage gelagert.

35

Anschließend wurde für jede Probe das Ausmaß der Oxidation des Mangansulfids an der Oberfläche zu MnO , MnO_2 und MnSO_4 (gemäß den schematischen Reaktionen $\text{MnS} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MnO}; \text{MnO}_2; \text{MnSO}_4$) durch Messung der Gewichtszunahme bestimmt (Tabelle 1).

M 26.09.00

Tab. 1 Gewichtszunahme nach 6 Tagen

Beispiel	Mangansulfid	Korngröße D50 (μm)	Gewichtszu- nahme (%)
1	Erfindungsgemäßes MnS	4,69	0,2
2	Unbeschichtetes MnS	4,49	25,8 %
5	MnS mit 10 % FeS- Anteil	7,98	11,1

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, nimmt das erfindungsgemäß beschichtete Mangansulfid signifikant weniger Feuchtigkeit auf als das unbeschichtete Material oder die Mangansulfidzusammensetzung der US 5,768,678. Damit übereinstimmend ist das erfindungsgemäße Material nach 10 Wochen immer noch ein feines, rieselfähiges Pulver ohne Agglomerate, während sich das unbeschichtete Mangansulfid durch die Feuchtigkeitsaufnahme und Bildung von Braunstein in dieser Zeit zu einem grobkörnigen, dunklen Produkt verändert hat.

Patentansprüche

1. Oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, dadurch erhältlich,
daß pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein
5 Beschichtungsmittel, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt
wird, die aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen
oder organischen Säure, einem Öl, einem niedrigschmelzenden
Polymer, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit
2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon besteht, in
10 einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des
eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung
über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine
homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

15 2. Mangansulfid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das pulverförmige Mangansulfid eine Partikelgröße von 1 bis 200
 μm , vorzugsweise 1 bis 10 μm aufweist.

20 3. Mangansulfid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das niedrigschmelzende Polymer einen Schmelzpunkt unter
150°C aufweist und ein Polyester, Polyamid oder eine
polyaliphatische Verbindung ist.

25 4. Mangansulfid nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der Ester der anorganischen Säure ein Phosphorsäureester
ist.

30 5. Mangansulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
der Phosphorsäureester Diphenylkresylphosphat oder
Triphenylphosphat ist.

6. Mangansulfid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das Öl ein paraffinisches Öl oder ein Silikonöl ist.

35 7. Verfahren zur Herstellung von oberflächenbeschichtetem
Mangansulfid (MnS), dadurch gekennzeichnet, daß pulverförmiges
Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel, das aus

11 20.09.00

der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure, einem Öl, einem niedrigschmelzenden Polymer, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon besteht, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mangansulfid eine Partikelgröße von 1 bis 200 μm , vorzugsweise von 1 bis 10 μm aufweist.

15

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfids, zugegeben wird.

20

10. Verfahren nach einem der Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der anorganischen Säure ein Phosphorsäureester ist.

25

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der Phosphorsäure Diphenylkresylphosphat oder Triphenylphosphat ist.

30

12. Verwendung des Mangansulfids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv zur Verbesserung der Verpresseigenschaften von Pulvermischungen.

35

13. Verwendung des Mangansulfids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv zu Sinterpulvern zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Sinterformteils.

14. Sinterpulver, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mangansulfid nach einem der Ansprüche 1-6.

136.00.00
12

15. Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des Sinterpulvers nach Anspruch 14, das die folgenden Schritte umfaßt:

5 a) Verdichten des Sinterpulvers in einer Sinterform, die eine der Endkontur des fertigen Formteiles entsprechende Innenform besitzt;

10 b) Aufheizen der Grünlinge auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur des zur Herstellung des Mangansulfides verwendeten Beschichtungsmittels, und, falls notwendig, Halten der Grünlinge bei dieser Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, eine vollständige Verdampfung des Beschichtungsmittels zu gewährleisten;

c) Sintern der Grünlinge aus Schritt b);

d) Entnehmen der abgekühlten Formteile aus der Sinterform.

15

16. Formteil, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15.

1 200 09 00

13

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, das dadurch erhältlich ist, dass pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

5